

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-219734

(43)公開日 平成11年(1999)8月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H01M 14/00

H01M 14/00

P

H01L 31/04

H01L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-19148

(22)出願日

平成10年(1998)1月30日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72)発明者 中谷 康弘

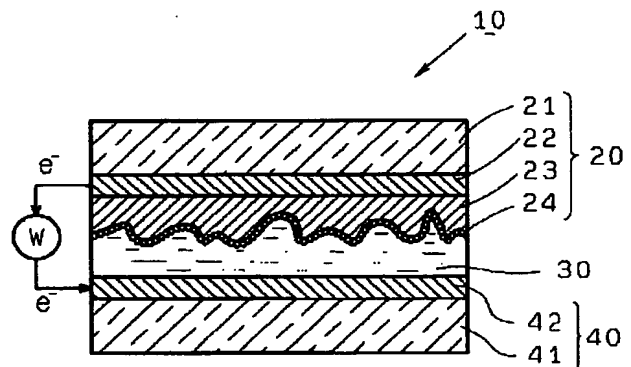
京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 光電変換材料用半導体及びこの半導体を用いた積層体並びにこれらの製造方法及び光電池

(57)【要約】

【課題】 透明導電膜として I T O のような光透過性及び導電性に優れたものが使用でき、光電変換効率がよい、光電変換材料用半導体及びその半導体を用いた積層体並びにこれらの製造方法及び光電池を提供する。

【解決手段】 半導体前駆体物に光を照射することにより光電変換材料用半導体を得る。絶縁基板 2 1 に透明導電層 2 2 を形成し、その上に半導体前駆体物層を形成し、これに光を照射することにより半導体層 2 3 を形成することにより、積層体 2 0 を得る。なお、半導体層 2 3 には光増感色素 2 4 が吸着されたものが好ましい。この積層体 2 0 を作用電極とし、絶縁基板（透明ガラス板など）4 1 に透明導電層 4 2 を形成した基板 4 0 を対電極として用い、この積層体 2 0 と基板 4 0 との間に電解質溶液 3 0 を封入して、光電池（太陽電池）1 0 を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体前駆物に光を照射することにより半導体が形成されていることを特徴とする光電変換材料用半導体。

【請求項 2】 半導体前駆物に光を照射することにより半導体が形成され、この半導体に光増感色素が吸着されていることを特徴とする光電変換材料用半導体。

【請求項 3】 半導体前駆物に光を照射することにより半導体を形成することを特徴とする光電変換材料用半導体の製造方法。

【請求項 4】 絶縁基板に形成された透明導電層の上に半導体層が形成されてなる積層体であって、上記半導体層は、半導体前駆物層に光を照射することにより形成されていることを特徴とする積層体。

【請求項 5】 半導体層に光増感色素が吸着されていることを特徴とする請求項 4 記載の積層体。

【請求項 6】 絶縁基板に形成された透明導電層の上に半導体層が形成されてなる積層体の製造方法であって、上記透明導電層の上に半導体前駆物層を形成し、該半導体前駆物層に光を照射することにより上記半導体層を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項 7】 金属アルコキシド及びその縮合物、金属錯体、金属有機酸塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含む溶液を加水分解し乾燥することにより、半導体前駆物層を形成することを特徴とする請求項 6 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 4 又は 5 に記載の積層体を作用電極とし、導電層を形成した基板を対電極として用い、これ等の電極間に電解質層を形成してなることを特徴とする光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電変換材料用半導体及びこの半導体を用いた積層体並びにこれらの製造方法及び光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光電変換材料とは、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子であり、例えば光電池（太陽電池）をはじめホトダイオードなどの各種の光センサーに利用されている。

【0003】この種の光電変換材料には半導体が使用される。この種の半導体は、一般に各種の基板上に層（膜）状に形成される。例えば、絶縁基板に形成された透明導電層の上に半導体層が形成されて積層体とされ、このような積層体を電極基板（作用電極）とし、対電極として導電層を形成した電極基板を用い、これ等の電極間に電解質溶液を封入して、光電池（太陽電池）が作製される。

【0004】このような半導体層を有する積層体において、半導体としては、主に、酸化チタンなどの金属酸化

物を主体とした結晶型の無機化合物からなる半導体を用いられ、これ等の半導体層は、主に結晶化や不純物拡散のために高温での加熱処理により形成される。

【0005】例えば、特開平 1-220380 号公報では、透明導電性ガラス板上にチタンエトキシド溶液を塗布し、これを室温で加水分解させ、その後約 450℃で約 15 分間加熱して酸化チタン層を形成し、これを約 500℃で約 35 分間アルゴン雰囲気の中で加熱処理することにより形成している。

10 【0006】また、特開平 7-249790 号公報では、透明導電性ガラス板上に、硫酸チタニルを加水分解して得られる酸化チタン微粒子の懸濁液を塗布し、これを自然乾燥し、引き続いて、600℃で 30 分間焼成して膜状の酸化チタンを形成している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の光電変換材料用半導体或いは半導体層を有する積層体において、半導体層は高温（約 450℃～600℃）の加熱処理により形成されるので、それに伴って透明導電性ガラス板における透明導電層も高温に加熱されることになる。

【0008】ここで、透明導電層が酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）のような光透過性及び導電性に優れたものから形成されている場合は、これが高温での加熱により劣化して光透過性や導電性が低下する。

30 【0009】そのため、透明導電層としては、酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）などに替えて、耐熱性のよいフッ素をドーブした酸化錫などが使用されている。しかし、フッ素をドーブした酸化錫などは耐熱性は優れているが、光透過性及び導電性が劣り、光電池（太陽電池）としての光電変換効率が悪くなる。

【0010】また、従来のように高温による加熱処理では、高温に温度を上げるまでの時間及びこの加熱処理の後で室温まで温度を下げる時間も必要となるため、作製に要する時間が長くなり、しかも加熱処理のために被処理物の大きさに応じて大きな加熱炉が必要となり、設備費が高くなる。

40 【0011】本発明は、上記の問題を解決するもので、その目的とするところは、透明導電膜として ITO のような光透過性及び導電性に優れたものが使用でき、したがって光電変換効率がよく、しかも作製に要する時間も短縮できる、光電変換材料用半導体及びその半導体を用いた積層体並びにこれらの製造方法及び光電池を提供することにある。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項 1 に係る発明では、半導体前駆物に光を照射することにより半導体が形成されていることを特徴とする光電変換材料用半導体を提供される。

【0013】請求項 2 に係る発明では、半導体前駆物に

光を照射することにより半導体が形成され、この半導体に光増感色素が吸着されていることを特徴とする光電変換材料用半導体が提供される。

【0014】請求項3に係る発明では、半導体前駆物に光を照射することにより半導体を形成することを特徴とする光電変換材料用半導体の製造方法が提供される。

【0015】請求項4に係る発明では、絶縁基板に形成された透明導電層の上に半導体層が形成されてなる積層体であって、上記半導体層は、半導体前駆物層に光を照射することにより形成されていることを特徴とする積層体が提供される。

【0016】請求項5に係る発明では、半導体層に光増感色素が吸着されていることを特徴とする請求項4に記載の積層体が提供される。

【0017】請求項6に係る発明では、絶縁基板に形成された透明導電層の上に半導体層が形成されてなる積層体の製造方法であって、上記透明導電層の上に半導体前駆物層を形成し、該半導体前駆物層に光を照射することにより上記半導体層を形成することを特徴とする積層体の製造方法が提供される。

【0018】請求項7に係る発明では、半導体前駆物層が、金属アルコキシド及びその縮合物、金属錯体、金属有機酸塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む溶液を加水分解し乾燥することにより、半導体前駆物層を形成することを特徴とする請求項6に記載の積層体の製造方法が提供される。

【0019】請求項8に係る発明では、請求項4又は5に記載の積層体を作用電極とし、導電層を形成した基板を対電極として用い、これ等の電極間に電解質層を封入してなることを特徴とする光電池が提供される。

【0020】本発明の光電変換材料用半導体において、半導体は、通常、光電変換材料を構成する基板上に形成される。このような基板としては、ガラス板、セラミック板、金属板、プラスチック板など各種の基板が使用され、十分な強度と耐久性を有するものであれば特に限定されない。

【0021】上記基板は、光電変換材料としての具体的な用途に応じて、透明なもの、不透明なもの、絶縁性のもの、導電性のものの中から適当なものが選定される。なお、これ等の基板の中で絶縁性のものを使用する場合は、この基板には透明導電層のような導電層が形成されていてもよい。

【0022】特に、本発明の積層体においては、基板として絶縁基板が使用される。このような絶縁基板としては、絶縁性であって十分な強度と耐久性を有するものであれば特に限定されないが、主に、フロートガラスなどの透明なガラス板或いはポリエステル (PET)、ポリカーボネートなどの透明なプラスチック板が使用される。

【0023】透明導電層としては、主に、酸化錫 (TC

O)、酸化インジウム (ICO)、酸化錫をドーブした酸化インジウム (ITO)、アンチモンをドーブした酸化錫 (ATO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛 (AZO) などが使用される。透明導電層は、全光線透過率が85%以上で、表面抵抗が $10\Omega/\text{cm}^2$ 以下のものが好ましい。

【0024】特に、酸化錫をドーブした酸化インジウム (ITO) は、透明性及び導電性に優れており好適である。なお、光透過性及び導電性は低下するが、フッ素をドーブした酸化錫なども使用可能である。

【0025】絶縁基板等の基板上に透明導電層を形成するには、主に、スパッタリング法、真空蒸着法、化学蒸着法 (CVD法) が採用される。また、絶縁基板上に、透明導電層を形成し得る金属塩や有機金属化合物を含む溶液を塗布し、乾燥し、焼成などの熱処理や活性光線などの電磁波を照射することにより形成することもできる。

【0026】なお、透明ガラス板上に酸化錫をドーブした酸化インジウム (ITO) の膜を形成した透明導電性ガラス板、透明ガラス板上にフッ素をドーブした酸化錫 (TCO) の膜を形成した透明導電性ガラス板が市販されており、このような透明導電性ガラス板を使用してもよい。

【0027】半導体層としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドニウム等の公知の半導体の1種又は2種以上が使用される。特に、安定性及び安全性の点から酸化チタン等の多結晶性の金属酸化物からなる半導体が好適である。

【0028】本発明において、基板や透明導電層の上に半導体層を形成するには、基板や透明導電層の上に半導体前駆物を形成し、これに光を照射する。ここで、半導体前駆物とは、最終的に得られる半導体の前段階の状態を意味し、上記の半導体を形成し得る金属アルコキシド及びその縮合物、金属錯体、金属有機酸塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む溶液を加水分解し乾燥することにより形成された半導体前駆物が好適である。

【0029】例えば、酸化チタンからなる半導体を得ようとするときは、この半導体前駆物としては、チタンエトキシド、チタンテトライソプロポキシドのような金属アルコキシド、このような金属アルコキシドを加水分解重縮合させた縮合物、或いはチタンアセチルアセトネートのような金属錯体、オクチル酸チタンのような金属有機酸塩を原料とし、これ等の溶液を加水分解し乾燥することにより形成されたものが使用される (ゾル-ゲル法)。

【0030】その他の半導体前駆物として、上記の半導体を形成し得る半導体のコロイドや微粒子、例えば酸化チタンのような金属酸化物のコロイドや微粒子を分散させた懸濁液を塗布し乾燥させたもの (コロイド法)、或

いは物理蒸着法、気相成長法、電着法などで半導体前駆物の膜を形成したものが使用される。

【0031】半導体前駆体として、金属アルコキシドを使用した場合は、この金属アルコキシドをメタノールやエタノールのようなアルコール溶媒中で加水分解し、これをスピコート法やディップコート法により、絶縁基板等の基板に形成された透明導電層の上に塗布し乾燥させることにより、半導体前駆物層を形成する。なお、塗布したときの濡れを良くしひび割れを防止するために、ポリエチレンオキサイドやポリエチレングリコールによ

【0032】照射光の光源としては、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザーなどのレーザー、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどの紫外線ランプ、エキシマランプなどの真空紫外線ランプが挙げられる。照射量は、 $1\text{ mJ (ミリジュール) / cm}^2 \sim 100\text{ J (ジュール) / cm}^2$ 、好ましくは  $50\text{ mJ / cm}^2 \sim 2\text{ J / cm}^2$  である。照射量が少なすぎると半導体とはならず、逆に照射量が多すぎると透明導電層が損傷を受ける。また、使用する基板の材料によ

【0033】光を照射する際には、温度は約  $300^\circ\text{C}$  以下に保持される。この温度が高くなると、例えば  $450^\circ\text{C}$  以上になると、透明導電層も高温に加熱されることになり、耐熱性の悪い酸化錫をドーブした酸化インジウム (ITO) のような透明導電層を使用している場合は、これ等の透明導電層が熱劣化して光透過性や導電性が低下する。

【0034】このような光の照射により、半導体前駆物の反応、焼結、結晶化などが促進され、絶縁基板に形成された透明導電層の上に最終的な半導体層が形成される。半導体層の厚みは一般に  $5 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$  とされる。

【0035】特に、半導体前駆体層として、金属アルコキシド及びその縮合物、金属錯体、金属有機酸塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む溶液を加水分解し乾燥することにより形成された半導体前駆物を使用すると、得られる半導体層の組成が均一になり結晶子サイズが小さくなり、電流が流れやすくなるなどの利点がある。

【0036】また、本発明においては、光電変換の際の光による感度を向上させるために、上記半導体層の上に光増感色素が電荷キャリアーとして吸着されているものが好ましい。光増感色素としては、可視光領域又は/及び赤外光領域に吸収を持つもので、金属錯体と有機色素が使用される。

【0037】金属錯体としては、ルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛などの金属錯体、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロ

フィル誘導体、ヘミンなどがある。これ等の金属錯体は、光増感効果や耐久性に優れており好適である。

【0038】また、有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素 (日本感光色素研究所製のNK1194、NK3422など)、メロシアニン系色素 (日本感光色素研究所製のNK2426、NK2501など)、キサンテン系色素 (ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセインなど)、トリフェニルメタン系色素 (マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットなど) がある。

【0039】特に、分子中のカルボキシル基、カルボキシアルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホン基、カルボキシアルキル基等の官能基を有するものは、良好な吸着が行われるので好適である。

【0040】半導体層の上に光増感色素を吸着させるには、公知の方法が採用される。例えば、光増感色素をエタノール、トルエン、ジメチルホルムアミド等の溶媒に溶解し、この溶液を上記半導体層の上に塗布し乾燥させることにより、光増感色素を吸着させる。光増感色素は半導体の表面域に化学吸着されるか、単に吸着される。また、半導体層が形成された基板を光増感色素の溶液中で溶剤の沸点で加熱還流することにより吸着させることもできる。

【0041】こうして得られる光電変換材料用半導体或いは積層体は、光電池 (太陽電池) をはじめホトダイオードなどの各種の光センサーに利用される。例えば、図1に示すように、光電池 (太陽電池) を作製するには、上記積層体20を作用電極とし、導電層42を形成した基板40を対電極として用い、この積層体20と基板40との間に例えば電解質溶液からなる電解質層30を形成して、光電池 (太陽電池) 10が作製される。

【0042】対電極の基板40において、導電層42としては、上記積層体20に用いたと同様な導電層を用いることができる。特に、対電極における導電層には、対電極から電解質層30への電子の移動を容易にするために、銀層、金層、白金層などを用いるのが好ましい。

【0043】なお、図1において、21は絶縁基板 (透明ガラス基板)、22は透明導電層、23は半導体層、24は半導体層23の表面域に吸着された光増感色素、41は絶縁基板 (透明ガラス基板)、42は透明導電層を示す。

【0044】図1に示す光電池 (太陽電池) 10では、両面の絶縁基板21、41を透明ガラス基板で構成したが、いずれか一方の絶縁基板、例えば作用電極における絶縁基板21、のみを光が透過するように透明とし、対電極における絶縁基板41は不透明或いは光反射面としてもよい。

【0045】ここで、電解質溶液としては、特に限定されないが、 $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ 、 $\text{Br}^- / \text{Br}_3^-$ 、キノン/ヒドロキノン等のレドックス対を含む溶液や電子を運

搬する遷移金属錯体溶液が挙げられる。具体的には、 $I^-/I_2$  の場合、ヨウ素とヨウ素のアンモニウム塩をアセトニトリルや炭酸プロピレンやエタノールなどの溶媒に溶解させた溶液が使用される。電解質層厚さは、一般に  $1 \sim 50 \mu m$  とされる。

【0046】このような光電池（太陽電池）において、光（太陽光）が照射されると、光増感色素 24 は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体層 23 に注入され、次いで積層体 20 の透明導電層 22 を通って対電極 40 の導電層 42 に移動する。対電極 40 の導電層 42 に移動した電子は電解質溶液 30 中の酸化還元系を還元する。

【0047】一方、半導体層 23 に電子を移動させた光増感色素 24 は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質溶液 30 中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして電子が流れ、光電池（太陽電池）として作用する。

【0048】（作用）本発明の光電変換材料用半導体のように、半導体前駆物に光を照射することにより半導体を形成すると、比較的低温（例えば  $300^\circ C$  以下）で、半導体前駆物の反応、焼結、結晶化などが促進され、比較的短時間で最終的な半導体層が形成される。すなわち、従来のような高温加熱処理では、通常、高温までの加熱及び室温までの冷却に約 4 時間以上を要するが、本発明によれば、約  $5 \sim 60$  分程度に短縮される。

【0049】それゆえ、絶縁基板に形成された透明導電層の上に半導体層が形成されてなる積層体において、上記のような方法で半導体層を形成すると、透明導電層として酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）のような耐熱性は良くないが、光透過性と導電性に優れた透明導電層の使用が可能となる。

【0050】したがって、このような積層体を用いた光電池は、透明導電層として酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）のような光透過性と導電性に優れたものを使用することができ、光電変換効率が著しく向上する。

【0051】また、半導体前駆物に光を照射することにより半導体を形成すると、従来の熱処理のように  $500 \sim 600^\circ C$  まで温度を上げるまでの時間及び熱処理後に室温まで戻す時間など長時間を必要としないので、短時間に能率のよい処理ができる。

【0052】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例及び比較例を挙げ、本発明の利点を説明する。

（実施例 1）

<透明導電層の形成及び透明導電性ガラス板の作製>スパッタリング装置のチャンバー内にソーダガラス板をセットし、酸化錫が 5 重量%ドーブされた酸化インジウムをターゲットとし、 $13.56 MHz$  の高周波を投入し、チャンバー内圧力  $5 \times 10^{-1} Torr$  でスパッタリ

ングを行い、ガラス板（全光線透過率は  $95\%$ ）上に、酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）の透明導電層を形成した。この透明導電層の膜厚は  $0.05 \mu m$  で、全光線透過率は  $89\%$  であった。

【0053】<半導体の形成及び積層体の作製>

【0054】イソプロパノール 60 重量部にアセチルアセトン 15 重量部、チタニテトライソプロポキド 12 重量部を攪拌混合して加水分解し、室温で一晩攪拌し、さらにポリエチレングリコール（平均分子量 2 万）を 7 重量部添加し、これをスピコーターを用いて、上記ガラス板に形成した透明導電層の上に塗布し、オートクレーブ内で飽和水蒸気中  $180^\circ C$  で 10 時間処理して、透明導電層の上に酸化チタンからなる半導体前駆物層（酸化チタン層）を形成した。これを  $250^\circ C$  に保持しながら  $90 W$  の低圧水銀灯による紫外線を 30 分間照射して、酸化チタンからなる半導体層を形成した。照射量は約  $1 J/cm^2$  であった。

【0055】これをエオシン（キサンテン系色素）をエタノールに溶解した溶液に浸漬した後乾燥して、半導体層にエオシンからなる光増感色素を吸着させて積層体を作製した。

【0056】<光電池の作製>図 1 に示すように、作用電極として上記積層体を用い、対電極としてガラス板の片面にスパッタリングにより  $0.02 \mu m$  の白金層を形成した透明導電性ガラス板を用い、積層体と透明導電性ガラス板との間に電解質溶液を入れ、側面をエポキシ樹脂で封止した後、リード線を取り付けて光電池を作製した。

【0057】上記電解質溶液としては、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドとヨウ素とを、それぞれ濃度が  $0.46$  モル/リットル、 $0.06$  モル/リットルとなるように、アセトニトリル：酸化エチレン =  $1 : 4$ （体積比）の混合溶媒に溶解したものをを用いた。電解質溶液の厚さは  $10 \mu m$  である。

【0058】こうして得られた光電池に、ソーラシミュレーターで  $100 W/m^2$  の強度の光を照射したところ、光電変換効率は  $15.2\%$  で非常に高く、太陽電池として有用であることが判った。

【0059】（実施例 2）

<半導体の形成及び積層体の作製>アセチルアセトン亜鉛 23 重量部をエタノール 65 重量部に溶解し、これを加水分解し、ポリエチレングリコールを 8 重量部を攪拌混合して加水分解し、室温で一晩攪拌する。この溶液をスピコーターで、実施例 1 で用いた透明導電性ガラス板の透明導電層の上に塗布し乾燥して半導体前駆物層（酸化亜鉛層）を形成した。これを  $260^\circ C$  に保持しながら  $90 W$  の低圧水銀灯による紫外線を 60 分間照射して、酸化亜鉛からなる半導体層を形成した。照射量は約  $2 J/cm^2$  であった。

【0060】これをエオシン（キサンテン系色素）をエ

タノールに溶解した溶液に浸漬した後乾燥して、半導体層にエオシンからなる光増感色素を吸着させて積層体を作製した。この積層体を用いること以外は、実施例 1 と同様にして光電池を作製した。

【0061】こうして得られた光電池に、ソーラシミュレーターで  $100\text{ W/m}^2$  の強度の光を照射したところ、光電変換効率は  $14.8\%$  で非常に高く、太陽電池として有用であることが判った。

【0062】（実施例 3）

＜半導体の形成及び積層体の作製＞イソプロパノール 60 重量部に酢酸バリウム 10 重量部を攪拌混合して、加水分解する。これにチタンテトライソプロポキシド 14 重量部を添加して加水分解し、室温で一晩攪拌する。この溶液をスピンコーターで、実施例 1 で用いた透明導電性ガラス板の透明導電層の上に塗布し乾燥して半導体前駆物層（チタン酸バリウム層）を形成した。これにエキシマーランプによる紫外線を 10 分間照射して、チタン酸バリウムからなる半導体層を形成した。照射量は約  $1\text{ J/cm}^2$  であった。

【0063】これをエオシン（キサンテン系色素）をエタノールに溶解した溶液に浸漬した後乾燥して、半導体層にエオシンからなる光増感色素を吸着させて積層体を作製した。この積層体を用いること以外は、実施例 1 と同様にして光電池を作製した。

【0064】こうして得られた光電池に、ソーラシミュレーターで  $100\text{ W/m}^2$  の強度の光を照射したところ、光電変換効率は  $15.0\%$  で非常に高く、太陽電池として有用であることが判った。

【0065】（比較例 1）

＜半導体の形成及び積層体の作製＞透明導電性ガラス板として、フッ素をドーブした酸化錫膜を有するガラス板（旭硝子社製の TCO ガラスで、全光線透過率は  $78\%$ ）を用い、この透明導電性ガラス板の透明導電層の上に、酸化チタン粉末（デグサ社製の酸化チタン粉末 P-25）を水に分散させた分散液を塗布し乾燥して半導体

前駆物層（酸化チタン）を形成した。引き続いて、 $600^\circ\text{C}$  で 30 分間焼成して、酸化チタンからなる半導体層を形成した。この焼成には  $600^\circ\text{C}$  までの昇温時間、熱処理時間及び熱処理後に室温まで戻す時間の合計で約 4 時間を要した。

【0066】これをエオシン（キサンテン系色素）をエタノールに溶解した溶液に浸漬した後乾燥して、半導体層にエオシンからなる光増感色素を吸着させて積層体を作製した。この積層体を用いること以外は、実施例 1 と同様にして光電池を作製した。

【0067】こうして得られた光電池に、ソーラシミュレーター（AM. 5）で  $100\text{ W/m}^2$  の強度の光を照射したところ、光電変換効率は  $10.8\%$  であり、上記各実施例よりも光電変換効率が劣っていた。

【0068】

【発明の効果】上述の通り、本発明によれば、透明導電膜として ITO のような光透過性及び導電性に優れたものを加熱劣化させることなく使用できるので、光電変換効率がよく、しかも半導体前駆物から半導体を作製に要する時間も短縮できる、光電変換材料用半導体及びその半導体を用いた積層体並びにこれらの製造方法及び光電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の光電池の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- |    |            |
|----|------------|
| 10 | 光電池        |
| 20 | 積層体（作用電極）  |
| 21 | 透明基板（絶縁基板） |
| 22 | 透明導電層      |
| 23 | 半導体層       |
| 24 | 光増感色素      |
| 30 | 電解質溶液      |
| 40 | 基板（対電極）    |
| 41 | 透明基板（絶縁基板） |
| 42 | 透明導電層      |

【図 1】

